

## Mg-Si-Sn三元系熱電材料の格子欠陥に関する研究

著者	窪内 将隆
号	61
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5352号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00122283">http://hdl.handle.net/10097/00122283</a>

氏 名	くぼうち まさたか	
授 与 学 位	窪 内 将 隆	
学位授与年月日	博士 (工学)	
学位授与の根拠法規	平成 29 年 3 月 24 日	
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項	
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻	
学 位 論 文 題 目	Mg-Si-Sn 三元系熱電材料の格子欠陥に関する研究	
指 導 教 員	東北大学教授 宮崎 讓	
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 宮崎 讓	東北大学教授 小池 洋二
	東北大学教授 藤原 巧	東北大学教授 佐々木 一夫
	東北大学准教授 林 慶	

## 論文内容要旨

### 第 1 章 序論

現在, 原子力発電や火力発電に代わる安全でクリーンな発電方法として, 排熱を利用する熱電発電が注目されている. 有望な熱電材料として, 毒性が低く安価で軽量の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  が挙げられる. 第一原理計算結果によると  $\text{Mg}_2\text{Si}$  は p 型伝導を示すはずだが, 合成された  $\text{Mg}_2\text{Si}$  は n 型伝導を示す. この伝導型の違いは, 格子間サイト 4b (1/2 1/2 1/2) に若干量の Mg ( $\text{Mg}_i$ ) が存在し, 電子キャリアを供給するためとされている (図1). 実際に, 仕込み組成の Mg 量を変えた

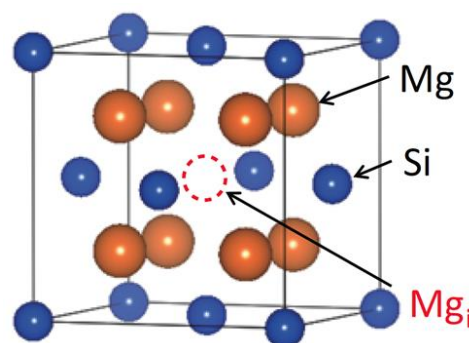


図1.  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の結晶構造

試料は電子キャリア密度や熱電性能に変化が見られており,  $\text{Mg}_i$  量の増減が熱電性能と関係していると予想されているが, 詳細は明らかになっていない. そこで仕込み組成  $\text{Mg}_{2+x}\text{Si}$  の試料を作製し, 過剰に仕込んだ Mg によって  $\text{Mg}_i$  量および熱電性能が変化するのか調査した. また本研究では  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と同型構造を有し, 高い熱電性能を示す  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物にも注目した.  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物の伝導型は Sn-rich 条件下 ( $x > 0.75$ ) で n 型伝導から p 型伝導に変化する. この伝導型の変化は  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  化合物中に格子欠陥が存在し, 伝導型や熱電性能に関係しているからと予想されるが, 詳細は報告されていない. 本研究では,  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物の格子欠陥量を定量的に評価して熱電性能との関係を明らかにするとともに, 格子間サイトの Mg ( $\text{Mg}_i$ ) を元素置換することで熱電性能の向上を目指して, 以下の実験を行った.

【第 3 章】仕込み組成  $\text{Mg}_{2+x}\text{Si}$  試料の格子欠陥量を定量的に評価し, 熱電性能との関係を明らかにした. Mg-rich 試料を得るために, 原料に Mg および Si 単体粉末を用いて試料を作製した. 単結晶 XRD を用いて, 作製した試料の格子欠陥の定量評価を行った. その後, 熱電性能を測定し, 格子欠陥との関係を調査した.

【第 4 章】 高い熱電性能を有する  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物の格子欠陥量を評価した。従来困難とされていた  $0.4 \leq x \leq 0.6$  の範囲において、単相の合成に成功している先行研究を踏まえて、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  単相の合成を行った。単相が得られた後、単結晶 XRD を用いて格子欠陥の定量評価を行い、熱電性能との関係を調査した。

【第 5 章】  $\text{Mg}_i$  量を制御することで、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  における熱電性能の向上を試みた。 $\text{Mg}_i$  量は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  のキャリア密度に関係しているため、制御することができれば n 型試料の熱電性能の向上や、p 型試料の創製が可能となる。本研究では、アニール、電気化学法および B 置換によって  $\text{Mg}_i$  量の制御を試みた。B 置換試料では  $\text{Mg}_i$  を考慮して第一原理計算を行い、B が占有しやすいサイトを決定した後、B の仕込み組成を変えて試料を作製し、熱電性能を測定した。

## 第 2 章 実験方法

第 2 章では、試料の合成方法、結晶構造解析手法および熱電性能評価について述べた。

## 第 3 章 $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}$ の作製および格子欠陥の定量的評価

仕込み組成  $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}$  において、単相試料が得られる最適な SPS 焼結条件は、温度 1123 K、圧力 30 MPa、保持時間 10 分と決定した。この SPS 条件を用いて、Mg-rich 試料である  $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}$  を作製した。過剰に Mg を仕込んだにもかかわらず、粉末 XRD パターンは  $\text{Mg}_2\text{Si}$  が主相であり、第二相は見られなかった。これは SPS 焼結中に、過剰 Mg が漏出したためと考えられる。これらの試料の  $\text{Mg}_i$  量を単結晶 XRD を用いて定量的に評価した。本研究では、(a) Mg 欠損がある  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、(b) Mg 欠損と格子間サイトの  $\text{Mg}_i$  が存在する  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の 2 つの構造モデルを仮定して構造解析を行った。すべての試料において、(a) から (b) に構造モデルを変更すると  $R$  値が減少したことから、 $\text{Mg}_i$  が存在すると仮定した (b) の構造モデルが妥当であり、 $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}$  には  $\text{Mg}_i$  が存在していると結論した。 $\text{Mg}_i$  の占有率が 1% 弱および正規サイトの Mg 占有率が 99% 強であったことから、 $\text{Mg}_i$  と Mg サイトの欠損が Frenkel 対を形成している可能性が示唆される。一方、Si サイトの占有率は 100% であり、Si 欠損は見られなかった。また Hamilton テストや差 Fourier マップにより、 $\text{Mg}_i$  の存在を裏付けた。熱電性能を測定したところ、本研究の試料において  $\text{Mg}_i$  量と相関はなく、第二相の金属 Mg 量と関係していることがわかった (図2)。一方、先行研究で作製された  $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Sb}_y$  には、第二相が存在しないにもかかわらず、キャリア密度が組成  $z$  の増加とともに増加すると報告されている。この先行研究と本研究で得られた結果を比較したところ、先行研究におけるキャリア密度の増加は  $\text{Mg}_i$  量が増加したためであることが示唆された。

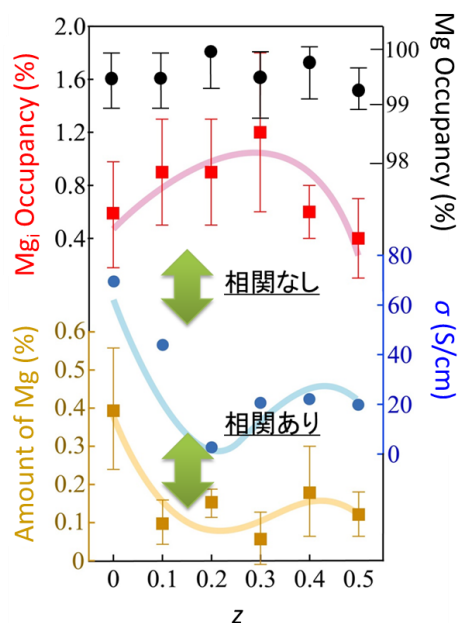


図2.  $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}$  における格子欠陥量と熱電性能の関係

## 第 4 章 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ の作製および格子欠陥の定量的評価

まず  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物の端成分である  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  を作製し、格子欠陥量を評価した。結晶構造解析や Fourier マップの結果から、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  には  $\text{Mg}_i$  が存在しておらず、正規の  $\text{Mg}$  サイトは 3 ~ 6 % 程度欠損していることがわかった (図3)。 $\text{Mg}_i$  はドナー型の欠陥、 $\text{Mg}$  サイトの欠損はアクセプター型の欠陥であることから、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  と比べると  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  の電子キャリアは減少し、ホールキャリアは増加していることが予想される。実際に熱電性能を測定したところ、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  は室温で p 型伝導を示すことがわかった。以上から、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  が p 型伝導を示す原因は、 $\text{Mg}_i$  が存在しない一方で、 $\text{Mg}$  サイトが欠損しているためであると結論した。次に、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物 ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ ) の熱電性能と格子欠陥の関係性を調査した。電気炉を用いて作製した試料では  $0.2 \leq x \leq 0.6$  の範囲で単相試料が得られなかったため、 $x=0.8$  試料の単結晶構造解析を行った。結果として、組成  $x$  の増加に伴い、 $\text{Mg}$  サイトの占有率および  $\text{Mg}_i$  の占有率が減少する傾向が見られた。このため、Sn-rich 条件の  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物が p 型伝導を示す原因として、 $\text{Mg}_i$  が減少する一方で、 $\text{Mg}$  サイト欠損量が増加しているためと結論した。組成  $x$  の増加とともに、電子キャリアは減少し、ホールキャリアが増加する傾向が熱電性能に見られ、先行研究の結果と一致した。

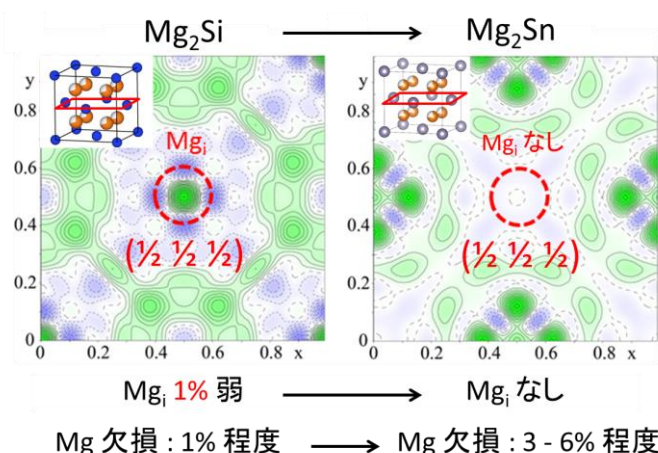


図3.  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  試料の結晶構造解析結果

## 第 5 章 $\text{Mg}_2\text{Si}$ における格子間サイトの制御

B を格子間サイトに導入することで、熱電性能の向上を試みた。先行研究では、 $\text{Mg}_i$  の存在を仮定していなかったことから、本研究では  $\text{Mg}_i$  を導入した  $2 \times 2 \times 2$  のスーパーセルを仮定して、B の占有サイトを予想した。B が格子間サイトを占有したときに全エネルギーが最も低くなったことから、B は格子間サイトを占有しやすいことがわかった。また、このときの状態密度を見ると、 $E_F$  付近の状態密度が大きくなっていたことから、n 型性能が向上することが推測された。以上の結果を踏まえて、B 置換した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  を作製したところ、無置換試料と比べて B 置換したすべての試料で電気伝導率が向上し、n 型性能が向上した。このことから、B は格子間サイトを占有したために、電子キャリア密度が増加したことがわかった。また B 置換試料の熱伝導率では、B による不純物散乱とみられる  $\kappa_{\text{phonon}}$  の低減が見られた。結果として、 $x=$

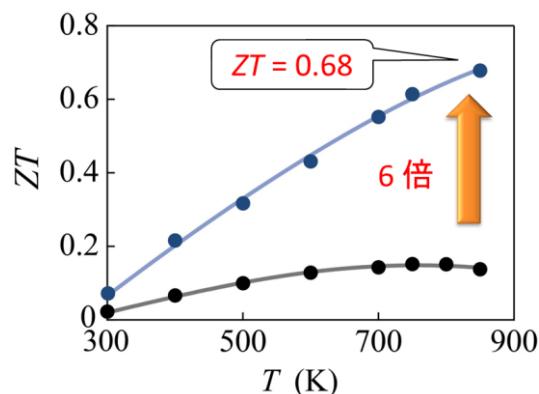


図4. B 置換した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の熱電性能

0.75 試料において、無置換試料の約 6 倍の性能である無次元性能指数  $zT=0.68$  (850 K) を得た (図4).

## 第 6 章 総括

$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物は、実用化に近い材料の一つであるが、熱電性能の向上には格子欠陥の正しい理解が必要である. 第 3, 4 章では、結晶中の格子欠陥を定量的に評価することに成功し、熱電性能との関係を明らかにした. 第 5 章では、格子間サイトを **B** で置換することによって、熱電性能の向上を達成した. 以上本研究では、格子欠陥を制御することで、熱電性能が向上する新しい指針を提案・実証することに成功した. 本研究で得られた結果と、置換やドーピングといった従来の方法を組み合わせることで、熱電性能が飛躍的に向上し、製品化に向けたモジュールの作製が成し遂げられ、熱電発電が実用化されることを期待する.

# 論文審査結果の要旨

現在、原子力発電や火力発電に代わる安全でクリーンな発電方法として、排熱を利用する熱電発電が注目されている。有望な熱電材料として、毒性が低く安価で軽量の  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物が挙げられる。 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物には格子欠陥が存在し、熱電性能に関係していると予想されているが、詳細は明らかになっていない。本研究では、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物の格子欠陥量を定量的に評価して熱電性能との関係を明らかにするとともに、格子間サイトの  $\text{Mg}$  ( $\text{Mg}_i$ ) を元素置換することで熱電性能の向上を試みている。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、全編 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、目的および構成を述べている。

第 2 章では、試料合成および評価方法の詳細を述べている。

第 3 章では、仕込み組成  $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}$  試料の格子欠陥量を定量的に評価し、熱電性能との関係を明らかにしている。単結晶構造解析の結果から、すべての試料において  $\text{Mg}_i$  の占有率が 1% 弱および正規サイトの  $\text{Mg}$  占有率が 99% 強であることを明らかにしている。また  $\text{Mg}_i$  が微量存在することは Hamilton テストや差 Fourier マップでも裏付けている。本章の結果から、先行研究の  $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系試料における仕込みの  $\text{Mg}$  量増加に伴うキャリア密度の増加が、 $\text{Mg}_i$  量の増加によるものであることを明らかにしている。

第 4 章では、仕込み組成  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物の格子欠陥量を評価し、熱電性能との関係を明らかにしている。単結晶構造解析の結果から、組成  $x$  の増加に伴い  $\text{Mg}_i$  の占有率および  $\text{Mg}$  サイトの占有率が減少する傾向にあるため、Sn-rich 条件の  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  三元系化合物が p 型伝導を示す原因として、ドナー型の欠陥である  $\text{Mg}_i$  が減少する一方で、アクセプター型の  $\text{Mg}$  サイト欠損量が増加しているためと結論している。組成  $x$  の増加とともに電子キャリアは減少し、ホールキャリアが増加する傾向が熱電性能に見られ、先行研究の結果と一致している。

第 5 章では、B で  $\text{Mg}_i$  を置換することで熱電性能の向上に成功している。第一原理計算の結果から、B は格子間サイトを占有しやすく、n 型性能が向上することを予想している。実際に B 置換した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の熱電性能は、電子キャリア密度が増加しており、n 型性能が向上している。このことから、B は格子間サイトを占有していると結論している。結果として、 $x=0.75$  試料において、無置換試料の約 6 倍の性能である無次元性能指数  $zT=0.68$  (850 K) を達成している。

第 6 章は総括である。

以上、本研究で得られた成果は、格子欠陥を制御することで熱電性能が向上する新しい指針を提案・実証したもので、熱電発電の実用化のみならず応用物理の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。